

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )  
Jean-Marie BERNARD ) Group Art Unit: 1711  
Application No.: 10/608,090 ) Examiner: Rabon A. SERGENT  
Filed: June 30, 2003 ) Confirmation No.: 8126  
For: MODIFIED ISOCYANATES )

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country:	FRANCE
Patent Application No.:	98-12389
Filed:	October 2, 1998

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration and/or the Application Data Sheet. Acknowledgement of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BUCHANAN INGERSOLL PC

Date: May 8, 2006

By: George F. Lesmes  
George F. Lesmes  
Registration No. 19,995

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 AVR. 2006

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**


**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>02 OCT. 1998</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>98 12389 -</b> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>02 OCT. 1998</b> DATE DE DÉPÔT		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE <b>CABINET LAVOIX</b> <b>2 Place d'Estienne d'Orves</b> <b>75441 PARIS CEDEX 09</b>  <b>R 98130</b> n° du pouvoir permanent : <b>BFF 97/0639</b> références du correspondant <b>53-20-14-20</b> téléphone									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		demande initiale <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Établissement du rapport de recherche									
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non											
Titre de l'invention (200 caractères maximum) <b>Isocyanates modifiés.</b>											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination <b>RHODIA CHIMIE</b>		code APE-NAF Forme juridique									
Nationalité (s) <b>Française</b>		Adresse (s) complète (s) <b>25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX</b>									
Pays <b>FR</b>		En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>									
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="4" style="height: 100px;"> <div style="position: absolute; top: 0; left: 0; width: 100%; height: 100%; border: 1px solid black; transform: rotate(180deg);"></div> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande	<div style="position: absolute; top: 0; left: 0; width: 100%; height: 100%; border: 1px solid black; transform: rotate(180deg);"></div>			
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
<div style="position: absolute; top: 0; left: 0; width: 100%; height: 100%; border: 1px solid black; transform: rotate(180deg);"></div>											
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) <b>CABINET LAVOIX</b> <b>M. BOBOLINSKY n° 92-1106</b> <b>M. Noucheury</b> <b>n° 92-1179</b>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION  SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI 									

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 12389

TITRE DE L'INVENTION : **Isocyanates modifiés.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**RHODIA CHIMIE**  
**25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**BERNARD Jean-Marie**  
**Route du Large**  
**Saint Laurent d'Agy**  
**69440 MORNANT FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

**Paris, le 28 Avril 1999**

**CABINET LAVOIX**  
**M. MONCHENY n° 92.1179**

*N. Monchény*

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
23, 24, 25			X	11.03.99	16 MARS 1999 L A
21, 22, 23, 25, 26 } 27			RM	06.03.2000	10 JAN. 2002 - R S D -

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

La présente invention a pour objet de nouveaux dérivés isocyanates modifiés. Elle concerne plus particulièrement des nouveaux dérivés isocyanates comprenant au moins une fonction isocyanate modifiée par un groupe ayant une fonctionnalité réticulante.

5 Elle concerne également un procédé de préparation de ces dérivés, ainsi que l'utilisation de ces dérivés dans la fabrication de revêtements.

La présente invention a en particulier pour objet des composés mono-, oligo- ou polymériques, porteurs de fonctions isocyanates dont au moins une est modifiée par un groupe à fonctionnalité réticulante, le groupement fonctionnel réticulant étant également appelé bras fonctionnel réticulant. La présente invention concerne plus précisément des polyisocyanates dont au moins un groupement fonctionnel isocyanate est modifié par un groupe tel que défini précédemment.

15 La présente invention concerne également des procédés d'obtention de ces nouveaux dérivés de polyisocyanates modifiés. Elle vise en outre l'utilisation des dérivés ci-dessus dans des compositions utiles pour la préparation de polymères, notamment de polycondensats et de réticulats issus de la réaction desdits polyisocyanates avec des co-réactifs nucléophiles appropriés. Cette préparation est celle qui est exploitée dans les applications industrielles, telles que les revêtements en tout genre, notamment ceux sur les textiles, les verres, les papiers, les métaux, les matériaux de constructions, et les peintures.

25 Il est connu de masquer les fonctions isocyanates avec des agents dits « masquants », désignés parfois par « bloquants ».

L'utilité du masquage des fonctions isocyanates (masquage désigné parfois par blocage), voire sa nécessité, s'explique par une réactivité trop élevée à température ambiante, de l'isocyanate vis à vis de certains coréactifs ou vis à vis d'un solvant réactif, ou d'une phase, en général continue, support dans le cas d'émulsions ou de suspensions telles que l'eau. Cette réactivité élevée est souvent très gênante notamment pour certaines applications de polyuréthannes, en particulier dans les peintures, car cela impose un conditionnement et parfois une manipulation séparés du comonomère isocyanate. Il en découle une mise en œuvre peu commode.



On appelle classiquement « agent masquant » d'une fonction isocyanate un composé susceptible de masquer cette fonction à basse température pour l'empêcher de réagir avec un groupement et se libérant à température élevée pour restaurer la fonction isocyanate initialement présente.

5 Le groupe modificateur « réticulant » de la présente invention ne constitue pas un tel groupe, dans la mesure où il ne se libère pas dans les conditions de réticulation de la fonction isocyanate avec laquelle le composé qui le portait a réagi.

10 En revanche, ce groupe est capable dans les conditions appropriées de libérer un groupement fonctionnel capable à son tour de réagir avec une fonction réactive pour conduire notamment à une réaction de réticulation.

15 Un objectif de la présente invention est de fournir de nouveaux dérivés isocyanates capables de réagir avec un groupement nucléophile approprié et de fournir des réticulats différents de mousses sans pour autant présenter les inconvénients des groupements isocyanates libres.

Un autre but de la présente invention est de fournir des isocyanates comportant un groupe ou bras fonctionnel réticulant qui ne soient que peu ou pas toxiques.

20 Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux dérivés isocyanates modifiés comportant au moins un groupement fonctionnel réticulant qui soient économiques à préparer.

25 Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux isocyanates comprenant un groupement fonctionnel réticulant, donnant accès à des polymères (ou plutôt à des polycondensats) éventuellement réticulés, qui satisfassent au cahier des charges des applications.

30 Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation de polymères et/ou réticulats à partir desdits isocyanates modifiés comprenant un groupement réticulant tel que défini ci-dessus.

On connaît de EP 0 419 114 l'utilisation de carbonates cycliques en tant qu'agents d'expansion de mousses obtenues à partir de polyisocyanates organiques, en particulier de polyisocyanates aromatiques.

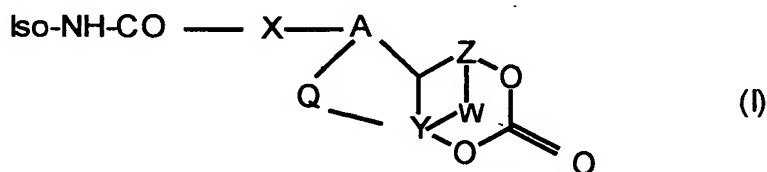
Dans les conditions de mise en œuvre des carbonates cycliques utilisées dans ce document comprenant notamment l'utilisation d'un catalyseur

basique, les carbonates réagissent avec le groupe isocyanate des composés polyisocyanates, le cas échéant, en présence d'un polyol, avec libération concomitante de CO<sub>2</sub>, lequel va provoquer l'expansion de la mousse, le cas échéant, de type polyuréthane.

5 Les travaux des inventeurs ont à présent permis de découvrir de manière surprenante que des carbonates cycliques pouvaient par réaction avec des polyisocyanates aboutir, non pas à une mousse mais à des polyisocyanates modifiés stables portant un groupement carbonate cyclique lesquels, par réaction ultérieure avec un composé portant un hydrogène réactif, conduisaient à des revêtements pour structures industrielles non expansées, notamment des peintures ou vernis.

10 Les objectifs de l'invention et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'isocyanates, avantageusement de diisocyanates, de préférence de polyisocyanates modifiés, de formule I suivante :

15



20

où :

- Iso est le reste d'un (poly)isocyanate (après transformation d'une fonction isocyanate) ;
- 25 - X représente un atome ou un groupement d'atomes susceptible de réagir avec la fonction isocyanate ;
- A représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, ou cyclique, comprenant de 1 à 30, avantageusement de 1 à 18, et de préférence 1 à 5 atomes de carbone ;
- 30 - Q représente une liaison, un atome d'oxygène ou de soufre ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- Z représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;

- Y représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;

sous réserve que les groupes Z et Y ne représentent pas simultanément une liaison ;

- 5 - W représente une liaison, un atome d'oxygène ou de soufre ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- A, Q et W pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre.

10 Les composés tels que définis ci-dessus sont chimiquement stables pendant une durée supérieure à un jour, avantageusement supérieure à une semaine, de préférence supérieure à un mois, plus préférentiellement supérieure à trois mois dans des conditions de stockage habituelles et en l'absence de composés nucléophile réactif.

15 Par chaîne hydrocarbonée, on entend une chaîne comportant des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes notamment des colonnes IV, V et VI, et en particulier IV A, V A et VI A de la classification périodique des éléments (O, S, Si etc..) ou hétérogroupe (-NH, -N(substitué)) ou substituée par un ou plusieurs groupes choisis notamment parmi aryle, cycloalkyle, hétéroalkyle, halogène, (notamment fluor), une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée halogénée (notamment fluorée) ou perhalogénée (notamment perfluorée), un groupe carboxyle, amino-primaire ou secondaire, NO<sub>2</sub> et CN.

20

25 Pour la définition du tableau périodique, on se reportera au Merck Index, 10<sup>th</sup> Edition (Merck and Co, Rahway, Martha Windholz, Susan Budavari, ed.).

La chaîne hydrocarbonée peut être linéaire ou ramifiée, voire cyclique.

Elle peut être saturée ou insaturée.

30 On peut citer notamment les chaînes alkylène ou particulièrement polyméthylène  $-(CH_2)_n-$ , n étant généralement compris entre 1 et 12, substituées ou non substituées par des groupes tels que définis ci-dessus.

X peut représenter notamment les fonctions suivantes :

-O,

-S,

=N,

-NR, dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée ayant généralement de 1 à 12 atomes, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, et interrompue par des hétéroatomes ou hétérogroupe  
 5 tels que définis précédemment ou portant des substituants tels que définis précédemment.

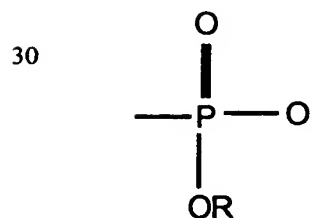
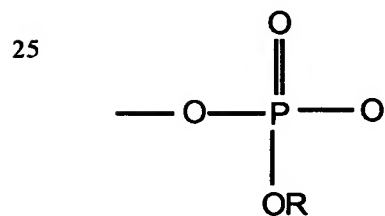
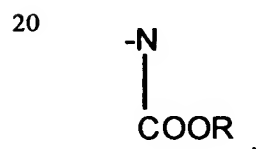
- R' N dans laquelle R' représente une chaîne

10 hydrocarbonée telle que définie ci-dessus ayant de 4 à 10 chaînons notamment interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes (en particulier des colonnes IV A, V A et VI A de la classification périodique des éléments) tels O, S, Si ou hétérogroupe notamment choisis parmi -N=, -NR- (R étant tel que défini précédemment) et/ou substitué par un ou plusieurs substituants tels que  
 15 définis précédemment, la chaîne R' formant avec NH un cycle azoté, avantageusement polyazoté, de préférence diazoté, tel le cycle pipérazino,

-CO-NR,

-NR-COO,

-COO,



-NH-CO-NH,

-NH-CO-NR,

R étant tel que défini précédemment.

5

Avantageusement, dans les dérivés isocyanates selon l'invention, l'une ou au moins, avantageusement deux, plus particulièrement trois, de préférence toutes parmi les conditions suivantes sont satisfaites :

10

- X représente l'atome d'oxygène,
- A représente le groupe -CH<sub>2</sub>-,
- Y représente -CH<sub>2</sub>-
- Z représente une liaison ou -CH<sub>2</sub>, de préférence une liaison,
- W et Q représentent une liaison.

15

Un groupe réticulant préféré est celui obtenu par réaction d'une fonction isocyanate avec le carbonate de glycérol.

Un autre groupe préféré est celui obtenu par réaction d'une fonction isocyanate avec les carbonates d'acide gras ou leurs esters, tels que le 8,9-carbonate de l'acide oléique.

20

Ainsi que mentionnés ci-dessus, les isocyanates concernés peuvent être des mono-, di-, voire poly-isocyanates.

Parmi les dérivés d'isocyanates modifiés, selon l'invention, figurent :

25

- les diisocyanates ;
  - les composés isocyanates, notamment polyisocyanates comportant un groupe isocyanurate encore appelés trimères ;
  - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe urétidinedione, encore appelés dimères ;
  - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates
- 30 comprenant au moins un groupe biuret ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe carbamate ;
  - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe allophanate ;

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe ester ;

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe amide ;

5                   - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe isocyanate masqué.

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant une combinaison d'un ou plusieurs des groupes qui viennent d'être mentionnés, en particulier un groupe isocyanurate.

10                   On parle plus généralement d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats pour désigner les produits obtenus par (cyclo)condensation, notamment cyclo(trimérisation) d'un ou plusieurs isocyanates monomères identiques ou différents et éventuellement d'un autre monomère.

15                   Plus généralement, ces composés comportent un groupe isocyanurate ou un groupe biuret.

Les isocyanates monomères entrant dans la composition des différents composés modifiés énumérés peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques et arylaliphatiques :

20                   Les polyisocyanates modifiés tels que définis ci-dessus peuvent consister en produits de condensation de molécules d'isocyanates identiques ou différents, auquel cas on parlera respectivement d'homo-polyisocyanates et d'hétéropolyisocyanates ou encore en mélanges d'homopolyisocyanates différents et/ou d'hétéropolyisocyanates différents.

25                   Les polyisocyanates préférés visés par l'invention sont ceux dans lesquels au moins une, avantageusement deux, de préférence trois des conditions ci-après sont remplies :

- au moins une, avantageusement deux des fonctions NCO libre(s) ayant réagi avec le groupement réticulant selon l'invention sont reliés à un squelette hydrocarboné, par l'intermédiaire d'un carbone saturé ( $sp^3$ ) ;

30

- au moins un, avantageusement deux, desdits carbones saturés ( $sp^3$ ) est porteur d'au moins un, avantageusement deux, hydrogène(s), (en d'autres termes, il a été trouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de

préférence de deux hydrogènes) ; il est en outre même préférable que lesdits carbones saturés ( $sp^3$ ) soient au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, plus préférentiellement deux ;

- tous les carbones par l'intermédiaire desquels les fonctions isocyanates sont reliées au squelette hydrocarboné, soient des carbones saturés ( $sp^3$ ), lesquels sont avantageusement en partie, de préférence en totalité, porteurs d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes ; il est en outre même préférable que lesdits carbones saturés ( $sp^3$ ) soient au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, plus préférentiellement deux.

Conformément à une modalité avantageuse de l'invention, les polyisocyanates dont les fonctions NCO sont modifiées par un groupe réticulant tel que défini, sont choisis parmi les produits d'homo- ou d'hétéro-condensation d'alcoylènediisocyanate, comprenant notamment des produits du type "BIURET" et du type "TRIMERES", voire "PREPOLYMERES" à fonction isocyanates comportant notamment des fonctions urée, uréthane, allophanate, ester, amide, et parmi les mélanges en contenant.

Il peut s'agir, par exemple, des polyisocyanates commercialisés par la Société demanderesse sous la dénomination "TOLONATE".

De manière générale, les polyisocyanates préférés sont les produits d'homo- ou d'hétéro-condensation des isocyanates monomères suivants :

- les polyméthylènediisocyanates et notamment le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 2-méthyl 1,5-pentaméthylène diisocyanate, le 2,4,4-triméthyl 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 3,5,5-triméthyl 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 1,12-dodécane diisocyanate, l'isocyanato (4)-méthyl 1,8-octylène diisocyanate (LTI ou NTI) ;

- les cyclobutane 1,3-diisocyanate, cyclohexane 1,2-, 1,3- ou 1,4-diisocyanate, le 3,3,5-triméthyl-1 isocyanato-5-isocyanatométhyl cyclohexane (isophorone diisocyanate), IPDI), le bis-isocyanato méthyl norbornane (NBDI),

le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (BIC), le H<sub>12</sub>-MDI et le cyclohexyl 1,4-diisocyanate ;

- les arylènedialcoylènediisocyanates, tel que OCN-CH<sub>2</sub>-Ø-CH<sub>2</sub>-NCO ; ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate.

5 Les isocyanates aromatiques ne sont pas préférés.

Lorsque les polyisocyanates sont relativement lourds, c'est-à-dire qu'ils comportent au moins quatre fonctions isocyanates, au moins une fonction isocyanate étant avantageusement modifiée par un groupement réticulant tel que défini ci-dessus, ou bien lorsque l'on se trouve en face d'un mélange de  
10 plusieurs composés porteurs de fonction(s) isocyanate(s), les premières conditions deviennent :

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième des fonctions NCO libres ou comportant un groupement réticulant tel que défini ci-dessus, sont reliées à un squelette hydrocarboné, par  
15 l'intermédiaire d'un carbone saturé (sp<sup>3</sup>).

- au moins un tiers, avantageusement deux tiers, de préférence quatre cinquième desdits carbones saturés (sp<sup>3</sup>) est porteur d'au moins un, avantageusement deux hydrogène(s) (en d'autres termes, il a été trouvé que  
20 l'on obtenait de meilleurs résultats lorsque le carbone porteur de la fonction isocyanate était porteur d'un hydrogène, de préférence de deux hydrogènes).

Il est en outre même préférable que lesdits carbones saturés (sp<sup>3</sup>) soit au moins pour le tiers, avantageusement au moins pour la moitié, de préférence au moins pour les deux tiers, reliés audit squelette par un atome de  
25 carbone lui-même porteur d'au moins un hydrogène, avantageusement deux.

Sont particulièrement visés les mélanges pour lesquels la (quasi)totalité des fonctions isocyanates libres ou comportant un groupement réticulant tel que défini ci-dessus, réponde aux critères ci-dessus.

Les fonctions isocyanates non modifiées selon la présente invention, peuvent être soit libres, soit masquées par un groupe masquant thermolabile usuel.  
30

On appelle agent masquant au sens de l'invention un groupe réagissant avec une fonction isocyanate telle que le composé isocyanate masqué montre une « libération » à une température comprise entre 50 et



5

10

15

D. \_\_\_\_\_

20

25

**sous forme liquide ou sous forme de poudre.**

30



dans laquelle X, A, Q, Y, Z et W ont les mêmes spécifications que précédemment, avec un isocyanate.

Le cas échéant, les fonctions réactives du composé de formule générale II autres que XH sont protégées avec un groupement protecteur approprié et ultérieurement déprotégées.

Ainsi, les isocyanates modifiés selon l'invention peuvent être obtenus :

- lorsque X représente un atome d'oxygène ou de soufre, par condensation des composés isocyanates que l'on souhaite modifier avec le composé de formule générale I telle que définie précédemment dans laquelle X représente O ou S, sous chauffage, éventuellement en présence d'un catalyseur en présence ou en absence de solvant, le solvant pouvant notamment être un ester, un éther, un hydrocarbure aromatique.

- lorsque X représente un groupe NR tel que défini ci-dessus par condensation avec un composé isocyanate à la température ambiante ou sous chauffage dans un solvant usuel.

Le cas échéant, les isocyanates sont mis à réagir avant ou après réaction avec un composé de formule générale II tel que défini ci-dessus, avec un agent masquant dans les conditions de réaction appropriées.

On peut également faire réagir les isocyanates sur un mélange de composés de formule générale II et d'agents masquants dans les conditions de réaction appropriées, connues de l'homme du métier.

Un groupe d'isocyanates modifiés préféré selon l'invention est constitué par les dérivés diisocyanates tels que mentionnés ci-dessus comportant au moins une partie des fonctions isocyanates de préférence au moins 100 à 1 %, avantageusement 100 à 30 %, en poids, modifiées par un groupe réticulant tel que défini ci-dessus et de 0 à 99 %, avantageusement de 0 à 70 %, en poids des fonctions isocyanates, modifiées par un groupe masquant tel que défini ci-dessus. Ces dérivés diisocyanates ont des applications notamment sous forme de poudres ou peuvent être utilisés en milieu aqueux.

Les composés peuvent garder des fonctions isocyanates libres, notamment de 0 à 99 %, avantageusement de 0 à 70 %, en poids.

Un second groupe d'isocyanates modifiés préféré selon l'invention est constitué par les mélanges d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de préférence vrais (issus de la (cyclo)trimérisation théorique de trois molécules monomères isocyanates et éventuellement autres monomères et comportant un cycle isocyanurate et/ou biuret) et d'allophanates, et/ou dimères comportant au moins une partie de préférence au moins 1 à 100 %, avantageusement 30 à 100 % en poids, des fonctions isocyanates modifiées par un groupe réticulant tel que défini ci-dessus.

Les composés peuvent garder des fonctions isocyanates libres, notamment de 0 à 99 %, avantageusement 0 à 70 %, en poids.

Un troisième groupe de composés préféré est constitué par les mélanges physiques de plusieurs isocyanates polyfonctionnels tricondensats, avec des allophanates, uretinediones, dimères, comportant de 100 à 1, avantageusement de 0 à 70 %, en poids, de groupes isocyanates modifiés par un groupe réticulant selon l'invention et de 0 à 99 %, avantageusement de 0 à 70 % en poids de fonctions isocyanates masquées par un groupe masquant, tel que défini précédemment.

Un quatrième groupe de dérivés isocyanates modifiés selon l'invention est constitué par les isocyanates modifiés comportant des groupes isocyanates libres et/ou des groupes isocyanates masqués ainsi que des groupes allophanates et/ou uretinedione.

Les composés peuvent garder des fonctions isocyanates libres, notamment de 0 à 99 %, avantageusement 0 à 70 %, en poids.

Dans les mélanges mentionnés ci-dessus, les divers composés polyfonctionnels peuvent être issus de la polycondensation de plusieurs monomères identiques ou différents.

Dans le cas des mélanges d'isocyanates polyfonctionnels, les différents isocyanates polyfonctionnels peuvent être obtenus à partir d'isocyanates différents ou de mélange d'isocyanates différents.

On peut par exemple utiliser un mélange d'isocyanates d'HDI et d'allophanates de butyle et d'HMDI.

En général, les compositions d'isocyanates utilisées sont des mélanges de diverses molécules issues de polymérisations ou de

polycondensation, auquel cas ce qui vient d'être expliqué sur ce qui est préféré ci-dessus s'applique avec des valeurs fractionnaires et statistiques.

Les fonctions isocyanates libres ou libérées par départ du groupe peuvent former par condensation avec des groupements à hydrogène mobile, notamment des polyols, ou des polyamines ou des polysulfhydryles, des prépolymères à fonctions carbonates pendantes et fonctions terminales isocyanates libres ou alcools ou amines ou sulfhydryles selon le rapport NCO/XH, X étant tel que défini ci-dessus.

Après ouverture du groupe réticulant avec un agent réactif approprié, le prépolymère ainsi obtenu peut être ultérieurement réticulé.

Les fonctions réagissant avec le groupement réticulant selon l'invention sont les fonctions alcools, amines primaires ou secondaires, des composés hétérocycliques azotés possédant un atome d'hydrogène réactif, des oximes ou des phénols, de préférence des phénates ou des carboxylates. De préférence, on choisira les amines primaires ou secondaires ou les hétérocycles azotés qui agissent par ouverture du cycle.

Pour obtenir des réseaux ou films polyuréthannes, on peut faire réagir ces prépolymères avec des amines de préférence di- ou poly-amines, primaires ou secondaires de préférence. On obtient ainsi de réseaux à fonctions hydroxyles pendantes qui peuvent être soit autoréticulées avec les NCO présents dans le milieu, soit autorisent un greffage ou permettent une réaction de réticulation avec des mélanges réactifs avec ces fonctions.

De même, on peut faire réagir ces produits porteurs de fonctions isocyanates libres et carbonates avec des amines pour donner des réseaux polyurées uréthannes à fonctions hydroxyles et/ou carbonates pendantes. Si la quantité de fonctions isocyanates est supérieure à la quantité d'amines, alors les fonctions alcools libérées par ouverture du cycle carbonate peuvent réagir avec les fonctions isocyanates en excès. La vitesse d'ouverture du cycle carbonate est fonction de l'amine et de la réactivité de l'isocyanate avec cette amine.

Dans certains cas, l'amine réagira avec la fonction carbonate avant la fonction isocyanate. On aura donc la possibilité d'avoir une réaction de la fonction isocyanate avec les fonctions alcools libérées.

La réaction d'ouverture du cycle avec une amine conduit à la génération d'une liaison carbamate en libérant une fonction OH libre (de type alcool primaire uniquement, dans le composé de formule générale I, Z est différent d'une liaison et de type alcool primaire et alcool secondaire si dans le composé de formule générale I, Z est une liaison notamment dans le cas du carbonate de glycérol).

Dans certains cas, la fonction alcool libérée peut être tertiaire mais dans ce cas, sa réactivité est faible et elle n'est pas préférée.

La fonction OH libre peut à son tour réagir à une température donnée avec une fonction isocyanate, éventuellement bloquée avec départ du groupe bloquant pour conduire à un réseau de manière rapide, notamment lorsque les groupes isocyanates libres ou bloqués sont portés par un isocyanate polyfonctionnel, un trimère, un dimère, un prépolymère.

Les fonctions isocyanates libres ou libérées par départ du groupe bloquant peuvent réagir avec tout type de composés à hydrogène mobile, notamment les alcools, thiols, uréthannes, etc, selon la température de réticulation utilisée.

Une autre possibilité intéressante consiste à ouvrir le cycle du groupe réticulant par une amine polyalcoxylée, notamment polyéthoxylée de manière à obtenir un produit de condensation présentant de bonnes propriétés émulsifiantes. Ce type de composé est particulièrement intéressant dans le cadre de réactions ultérieures de polymérisation en émulsion, notamment par réaction avec un groupe isocyanate libre ou libéré par départ d'un groupe bloquant.

Les sels, de préférence d'amine, de préférence d'acides faibles réagissent également avec les fonctions isocyanates et/ou carbamates en fonction de la température imposée par la réticulation.

Les sels d'amine présentent l'avantage d'avoir un "pot-life" amélioré du fait de la diminution de réactivité de l'amine correspondante.

Au cas où l'on fait réagir des composés isocyanates modifiés selon l'invention comportant également des groupes isocyanates libres, on veillera à choisir les isocyanates de manière à favoriser soit la réaction de l'amine avec l'isocyanate, soit la réaction de l'amine avec le carbonate. On

pourra augmenter cette sélectivité en jouant sur la température, le catalyseur ou l'encombrement stérique de l'amine et/ou de l'isocyanate.

On choisira avantageusement l'IPDI.

5 Les produits de l'invention porteurs de fonctions isocyanates éventuellement masquées et carbonates peuvent également être utilisés tels quels.

10 En fonction du taux de CO<sub>2</sub> et de la cinétique de réticulation, on obtient de manière surprenante des revêtements non expansés, notamment des revêtements de type peintures ou vernis d'une épaisseur du film qui n'est pas supérieure à 100 µm.

15 Les isocyanates modifiés selon l'invention conduisent à une température élevée supérieure à 100°C à des composés oxétanes avec libération de CO<sub>2</sub>. Ces composés oxétanes peuvent être utilisés comme agents réticulants avec des polyols ou des polyamines, de préférence des polyols, *in situ* dans le film.

20 Après ouverture du carbonate avec une amine, on obtient des dérivés possédant deux fonctions alcools qui peuvent être utilisées pour préparer des polymères ou pour apporter des propriétés particulières à un polymère par exemple, le rendre autoémulsifiable si on a ouvert les fonctions carbonates par une amine polyoxyéthylénée ou conduire à un revêtement "anti-graffitis" ou "mar-résistance" si on a ouvert les fonctions carbonates par une amine silicone ou perfluorée.

25 Après ouverture du cycle carbonate, les dérivés d'isocyanates selon l'invention peuvent conduire également à des polyols tétrafonctionnels qui peuvent être utilisés comme agents réticulants, notamment du fait de la double réactivité due à la présence de fonctions alcools primaires et secondaires.

30 De manière générale, les dérivés isocyanates modifiés selon la présente invention présentent l'avantage d'une réactivité élevée et contrôlée et d'un pouvoir réticulant élevé, propriétés qui sont obtenues par addition d'un bras n'apportant qu'un faible accroissement du poids moléculaire de l'isocyanate de départ.

De même, les dérivés polyisocyanates à fonctions uréthanes-carbonates pendantes peuvent conduire à la formation d'allophanates à fonctions carbonates pendantes.

5 L'un des nombreux intérêts des nouveaux polyisocyanates selon l'invention est qu'ils peuvent servir de base à la préparation de polymères et/ou de réticulats utiles, par exemple, comme constituants principaux de revêtements en tous genres, tels que des peintures. Dans de telles utilisations, les qualités de dureté des polymères réticulables font partie de celles qui sont recherchées sur le plan technique et fonctionnelles.

10 Dans le cas des formulations aqueuses, les polyisocyanates à fonction réticulante de l'invention peuvent être mis en émulsion au moyen de divers composés tels que des tensioactifs, ou des polyols à caractère émulsionnable ou être rendus hydrosolubles par greffage de fonctions non ioniques telles que polyoxyde d'alkylène ou de fonctions ioniques acides telles  
15 que celles des acides parahydroxybenzoïque (PHBA) diméthylolpropionique, sulfamique et des dérivés phosphoriques ou des fonctions ioniques basiques telles que les N,N-dialkyl hydroxylalkylamines, notamment la N,N-diméthyl éthanolamine ou les dérivés des guanidines.

20 Le greffage peut être réalisé de manière réversible (PHBA) ou irréversible.

L'invention sera mieux comprise, ses variantes, ainsi que d'autres de ses avantages ressortiront dans les exemples qui suivent.

25

### TEST A L'OCTANOL

Mode opératoire :

30 Dans un tube type Schott avec agitation magnétique, on charge environ 5 mmol en équivalent NCO masqué protégé à évaluer.

On ajoute 2,5 à 3 ml de dichloro-1,2 benzène (solvant) l'équivalent d'octanol-1 (5 mmol, soit 0,61 g et éventuellement avec le catalyseur à tester avec le groupe masquant).

Le milieu réactionnel est ensuite porté à la température testée. On chauffe alors pendant une durée donnée à la température testée, de façon à débloquent et ainsi rendre réactives les fonctions isocyanates. La réaction terminée, le solvant est éliminé par distillation sous vide, et le résidu est analysé en RMN, masse et infrarouge.

A partir de ces données, on évalue le pourcentage de fonction isocyanate masquée condensée avec l'octanol-1.

## **EXEMPLES**

### **EXEMPLE 1 : Synthèse de l'allophanate de HDI et de butyle**

Dans un réacteur tricol de 6 l, on introduit 4 787 g de HDI. 527,1 g de butanol 1 sont ajoutés en 45 minutes. Le milieu réactionnel est chauffé de telle manière que la température obtenue après 45 minutes suivant le début d'addition du butanol, soit de 125°C. Environ 1,3 g de dibutyl dilaurate d'étain est alors ajouté et la température du mélange réactionnel est montée à 140°C.

Après 5 heures de réaction, le titre NCO mesuré est de 0,786 contre 1,19 pour l'HDI de départ. L'HDI en excès est éliminé par deux distillations successives sous vide de 0,5 mm d'Hg, à 140°C avec un débit compris entre 400 et 1 000 g/heure.

Le produit distillé présente un taux de NCO de 0,405 soit 17 % en poids, une viscosité à 25°C de 140 mPa.s<sup>-1</sup>. Le taux de HDI est de 0,4 %.

### **EXEMPLE 2 : Synthèse d'un allophanate de HDI et de n-butyle masqué par le triazole et le carbonate de glycérol**

Dans un réacteur double enveloppe, on introduit successivement :

- 350 g d'allophanate de hexaméthylène diisocyanate et de butyle de l'exemple 1 dont le taux de fonction isocyanate est de 0,405 soit 17 % en poids de fonction NCO pour 100 g de produit ; et



- 51,4 g de 1,2,4-triazole.

On chauffe le mélange réactionnel de telle manière qu'il atteigne 113°C en 20 minutes. Le 1,2,4-triazole est alors consommé entièrement.

5 A ce moment, on ajoute 83,6 g de carbonate de glycérol et 3 g de triéthylamine. Une exothermie a lieu qui fait monter la température à 131°C. La réaction est alors maintenue à 110°C pendant 3 heures environ.

Par analyse infrarouge, on constate que les fonctions isocyanates libres sont pratiquement négligeables ce qui indique une réaction pratiquement complète de ces fonctions.

10 Le produit est ensuite coulé dans un récipient et laissé refroidir (488 g).

Le produit froid est un liquide visqueux qui ne coule pas indiquant une viscosité supérieure à 10 000 mPa.s<sup>-1</sup> à 25°C.

15

**EXEMPLE 3: Synthèse d'un polyisocyanate à fonctions isocyanurates dont une partie des fonctions isocyanates est masquée par le triazole et une autre partie des fonctions isocyanates est modifiée par le carbonate de glycérol**

20

Dans un réacteur tricol, on introduit successivement :

- 350 g de HDT (trimère de l'HDI) dont le taux de fonctions isocyanates est de 0,525, soit 22 % en poids ;

- 63,2 g de 1,2,4- triazole ;

- et après 25 minutes de réaction, 1,5 g de triéthylamine.

25

Le mélange est chauffé dès l'addition du 1,2,4-triazole. Le mélange atteint la température de 99°C après 45 minutes.

A ce moment, on ajoute 108 g de carbonate de glycérol et 1,5 g de triéthylamine.

30

La température du mélange est portée à 123°C puis celui-ci est laissé en réaction pendant une heure environ jusqu'à ce que le titre en fonctions isocyanates (NCO) libres soit pratiquement nul.

Le produit est soutiré puis laissé à refroidir (produit obtenu : 524,2 théorique, 517 g mesuré). Le produit froid est un solide qui est ensuite broyé et dont le taux de fonctions isocyanates potentiel est de 7,35 % en poids et le

taux de fonctions carbonates (-O-C(O)-O) de 10,48 % en poids. Le rapport molaire NCO modifié/O-C(O)-O est de 1.

5                    **EXEMPLE 4 : Synthèse d'un polyisocyanate à fonctions isocyanurates dont les fonctions isocyanates sont modifiées par le carbonate de glycérol.**

10                    Dans un ballon de 500 ml, on introduit 300 g de tolonate HDT, 184,4 g de carbonate de glycérol puis on chauffe le milieu réactionnel à 86°C. Le produit est ensuite soutiré et après refroidissement, broyé pour donner une poudre dont le titre en NCO est de 0,001 et le taux de fonctions carbonates (-O-C(O)-O) de 19,3 % en poids, soit 0,3 mole de fonctions carbonates (-O-C(O)-O-) pour 100 g de produit.

15                    L'analyse RMN  $^1\text{H}$  indique la présence de 54 % de trimère (incluant du dimère) modifié, 8,5 % de biuret modifié et 0,39 % de carbonate de glycérol libre.

                      Les bandes caractéristiques des produits en infrarouge sont les suivantes :

20                    CO carbonate :  $1798\text{ cm}^{-1}$

CO carbonate :  $1721\text{ cm}^{-1}$

CO trimère isocyanurate :  $1685\text{ cm}^{-1}$

Cycle isocyanurate :  $1468\text{ cm}^{-1}$

CO-NH carbamate :  $1531\text{ cm}^{-1}$

25                    NH carbamate :  $3362\text{ cm}^{-1}$

                      en milieu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  les bandes allophanates sont observées : NH allophanate :  $3369\text{ cm}^{-1}$ /NH carbamate :  $3444\text{ cm}^{-1}$ .

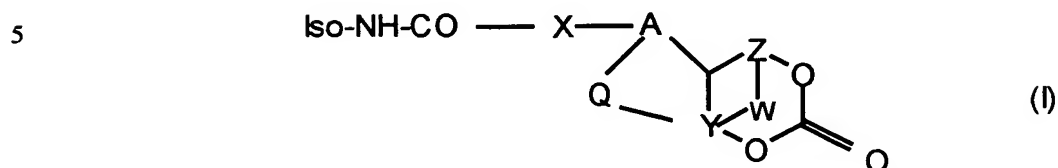
**EXEMPLE 5 : Synthèse d'HDI modifié par le carbonate de glycérol**

5                    On procède de la même manière que pour l'exemple 3. La quantité d'HDI est de 168 g et la quantité de carbonate de glycérol est de 236 g.

10                    Après cinq heures à 80°C, le taux de NCO résiduel est de 0,011. Deux heures supplémentaires à 100°C donnent après soutirage et refroidissement un composé en poudre dont le titre en fonctions NCO libres est de 0,001 et le titre en fonctions carbonates de 44,5 %.

## REVENDECATIONS

**1. Isocyanates modifiés de formule I suivante :**



10      où :

- Iso est le reste d'un (poly)isocyanate (après transformation d'une fonction isocyanate) ;
- X représente un atome ou un groupement d'atomes susceptible de réagir avec la fonction isocyanate ;
- 15 - A représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, ou cyclique, comprenant de 1 à 30, avantageusement de 1 à 18, et de préférence 1 à 5 atomes de carbone ;
- Q représente une liaison, un atome d'oxygène ou de soufre ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- 20 - Z représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- Y représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;

25 sous réserve que les groupes Z et Y ne représentent pas simultanément une liaison ;

- W représente une liaison, un atome d'oxygène ou de soufre ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- A, Q et W pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre.

**2. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, dans laquelle**

30  $-X$  est choisi parmi les groupes suivants :

-O,

-S,

$$=N,$$

-NR, dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée ayant généralement de 1 à 12 atomes, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, et interrompue par des hétéroatomes ou hétérogroupe  
5 précédemment.

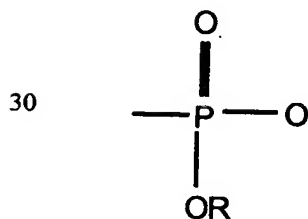
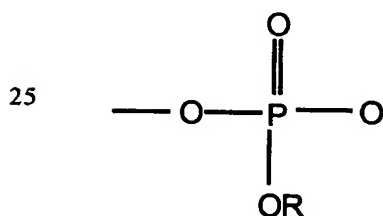
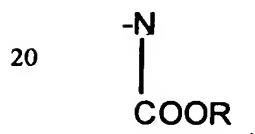
- R'  N dans laquelle R' représente une chaîne

hydrocarbonée telle que définie ci-dessus ayant de 4 à 10 chaînons  
10 notamment interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes (en particulier des colonnes IV A, V A et VI A de la classification périodique des éléments) tels O, S, Si ou hétérogroupe notamment choisis parmi -N=, -NR- (R étant tel que défini précédemment), et/ou substitué par un ou plusieurs substituants tels que  
15 définis précédemment, la chaîne R' formant avec NH un cycle azoté, avantageusement polyazoté, de préférence diazoté, tel le cycle pipérazino,

-CO-NR,

-NR-COO,

-COO,



-NH-CO-NH,

-NH-CO-NR,

R étant tel que défini précédemment.

5

3. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce que X représente un atome d'oxygène.

4. Polyisocyanates modifiés selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisés en ce que A représente le groupe -CH<sub>2</sub>-.

10

5. Isocyanates modifiés selon les revendications précédentes, caractérisés en ce que Y représente le groupe -CH<sub>2</sub>-.

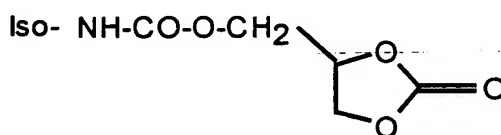
6. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquels Z représente une liaison ou -CH<sub>2</sub>-, de préférence une liaison.

15

7. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquels W et Q représentent une liaison.

8. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, de formule :

20



25

dans laquelle Iso est tel que défini à la revendication 1.

9. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comportent en outre au moins une autre fonction isocyanate libre et/ou au moins une autre fonction isocyanate masquée par un agent masquant ou un mélange d'agents masquants thermolabiles.

30

10. Isocyanates modifiés selon la revendication 6, caractérisés en ce que l'agent masquant est choisi parmi l'imidazole, le pyrazole, le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole, substitués ou non substitués.

11. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comportent au moins deux agents de masquage différents, choisis de manière que dans le test à l'octanol à 110°C, le rapport

5           pourcentage d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C

D = \_\_\_\_\_

          pourcentage d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C

          soit supérieur à 4/3, avantageusement supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2.

10           12. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les groupes masquants sont respectivement une oxime et le triazole (1,2,3-triazole ou 1,2,4-triazole), l'oxime étant avantageusement la méthyl-éthyl cétoxime, la méthyl-amyl-cétoxime, l'oxime du pyruvate de méthyle ou l'oxime du pyruvate d'éthyle.

15           13. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi :

- les diisocyanates ;

- les composés isocyanates, notamment polyisocyanates comportant un groupe isocyanurate encore appelés trimères ;

20           - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe urétidinedione, encore appelés dimères ;

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe biuret ;

25           - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe carbamate ;

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe allophanate ;

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe ester ;

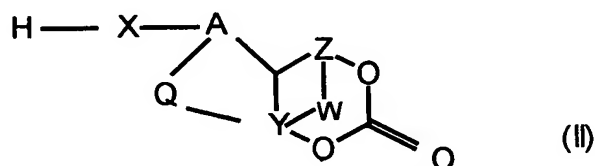
30           - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe amide ;

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe isocyanate masqué.

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant une combinaison d'un ou plusieurs des groupes qui viennent d'être mentionnés, en particulier un groupe isocyanurate.

14. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir de l'hexaméthylène diisocyanate.

15. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de dérivés comportant au moins une partie des fonctions isocyanates, de préférence au moins 100 à 1 %, avantageusement 100 à 30 % en poids, modifiées par un composé de formule générale II :



15

dans laquelle X, A, Q, Y, Z et W sont tels que définis à la revendication 1, et de 0 à 99 %, de préférence de 0 à 70 %, en poids, des fonctions isocyanates masquées par au moins un groupe masquant tel que défini à la revendication 6, et de 0 à 99 %, de préférence de 0 à 70 % en poids des fonctions isocyanates libres.

16. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des dérivés diisocyanates comportant au moins une partie des fonctions isocyanates de préférence au moins 100 à 1 %, avantageusement 100 à 30 %, en poids, modifiées par un groupe réticulant de formule II telle que définie à la revendication 15 et de 0 à 99 %, avantageusement de 0 à 70 %, en poids, des fonctions isocyanates modifiées par au moins un groupe masquant.

17. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des mélanges d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de préférence vrais (issus de la (cyclo)trimérisation théorique de trois molécules monomères isocyanates et éventuellement autres monomères et comportant un cycle isocyanurate et/ou biuret) et d'allophanates, et/ou dimères comportant au



moins une partie de préférence au moins 1 à 100 %, avantageusement 30 à 100 % en poids, des fonctions isocyanates modifiées par un groupe réticulant tel que défini à la revendication 15.

5 18. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des mélanges physiques de plusieurs isocyanates polyfonctionnels tricondensats, avec des allophanates, uretinediones ou dimères, lesdits isocyanates comportant 100 à 1, avantageusement 0 à 70 %, en poids, de groupes isocyanates modifiés par un groupe réticulant tel que défini à la revendication 10 15 et de 0 à 99 %, avantageusement de 0 à 70 % en poids, des fonctions isocyanates masquées par un groupe masquant.

15 19. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des isocyanates modifiés par un composé de formule générale II selon la revendication 15 et comportent des groupes isocyanates libres et/ou des groupes isocyanates masqués ainsi que des groupes allophanates et/ou uretinedione.

20 20. Procédé de préparation d'un isocyanate modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :

a) réaction d'un isocyanate, éventuellement polyisocyanate et/ou comportant un groupe choisi parmi les groupes carbamate, urée, biuret, uretidione, isocyanurate, uréthane et allophanate avec un composé de formule générale II selon la revendication 15 ; et

25 b) isolement du produit obtenu.

21. Procédé de préparation d'un isocyanate modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comportant des fonctions isocyanates masquées, comprenant les étapes suivantes :

soit dans un ordre quelconque :

30 a<sub>1</sub>) réaction d'un isocyanate, éventuellement polyisocyanate et/ou comportant un groupe choisi parmi les groupes carbamate, urée, biuret, uretidione, isocyanurate, uréthane et allophanate avec un composé de formule générale II selon la revendication 12 ; et

b) réaction simultanée ou successive avec au moins un composé masquant ;

soit

a<sub>2</sub>) réaction simultanée d'un isocyanate avec un composé de formule générale II selon la revendication 12 et au moins un composé masquant ; et

b) isolement du produit obtenu.

22. Utilisation des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour la préparation de revêtements minces non expansés, notamment de peintures ou vernis.

~~FEUILLE RECTIFIÉE~~

-NH-CO-NH,

-NH-CO-NR,

R étant tel que défini précédemment.

2<sup>e</sup>  
~~Feuille avant rectification~~

5

3. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce que X représente un atome d'oxygène.

4. Polyisocyanates modifiés selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisés en ce que A représente le groupe -CH<sub>2</sub>-.

10

5. Isocyanates modifiés selon les revendications précédentes, caractérisés en ce que Y représente le groupe -CH<sub>2</sub>-.

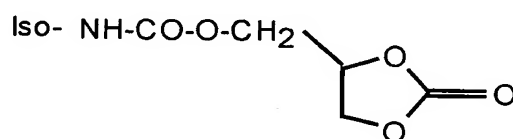
6. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquels Z représente une liaison ou -CH<sub>2</sub>-, de préférence une liaison.

15

7. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquels W et Q représentent une liaison.

8. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, de formule :

20



25

dans laquelle Iso est tel que défini à la revendication 1.

9. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comportent en outre au moins une autre fonction isocyanate libre et/ou au moins une autre fonction isocyanate masquée par un agent masquant ou un mélange d'agents masquants thermolabiles.

30

10. Isocyanates modifiés selon la revendication 9, caractérisés en ce que l'agent masquant est choisi parmi l'imidazole, le pyrazole, le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole, substitués ou non substitués.

11. Isocyanates modifiés selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisés en ce qu'ils comportent au moins deux agents de masquage différents, choisis de manière que dans le test à l'octanol à 110°C, le rapport pourcentage d'agent masquant se débloquent en premier à 110°C

5 D = \_\_\_\_\_  
pourcentage d'agent masquant se débloquent en dernier à 110°C  
soit supérieur à 4/3, avantageusement supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 2.

12. Isocyanates modifiés selon la revendication 11, caractérisés  
10 en ce que les groupes masquants sont respectivement une oxime et le triazole (1,2,3-triazole ou 1,2,4-triazole), l'oxime étant avantageusement la méthyl-éthyl cétoxime, la méthyl-amyl-cétoxime, l'oxime du pyruvate de méthyle ou l'oxime du pyruvate d'éthyle.

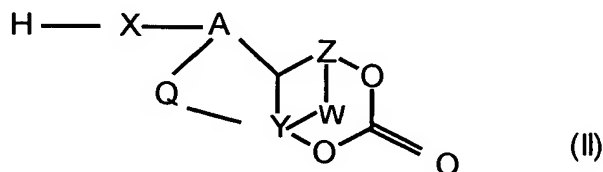
13. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des  
15 revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi :

- les diisocyanates ;
- les composés isocyanates, notamment polyisocyanates comportant un groupe isocyanurate encore appelés trimères ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates  
20 comprenant au moins un groupe urétidinedione, encore appelés dimères ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe biuret ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe carbamate ;
- 25 - les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe allophanate ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe ester ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates  
30 comprenant au moins un groupe amide ;
- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant au moins un groupe isocyanate masqué.

- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant une combinaison d'un ou plusieurs des groupes qui viennent d'être mentionnés, en particulier un groupe isocyanurate.

14. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir de l'hexaméthylène diisocyanate.

15. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de dérivés comportant au moins une partie des fonctions isocyanates, de préférence au moins 100 à 1 %, avantageusement 100 à 30 % en poids, modifiées par un composé de formule générale II :



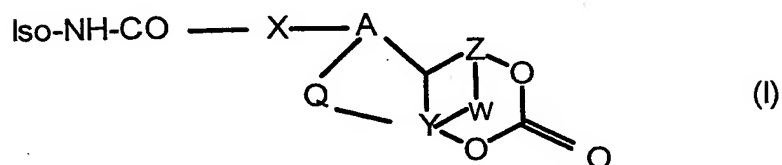
dans laquelle X, A, Q, Y, Z et W sont tels que définis à la revendication 1, et de 0 à 99 %, de préférence de 0 à 70 %, en poids, des fonctions isocyanates masquées par au moins un groupe masquant tel que défini à l'une des revendications 9 à 12, et de 0 à 99 %, de préférence de 0 à 70 % en poids des fonctions isocyanates libres.

16. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des dérivés diisocyanates comportant au moins une partie des fonctions isocyanates de préférence au moins 100 à 1 %, avantageusement 100 à 30 %, en poids, modifiées par un groupe réticulant de formule II telle que définie à la revendication 15 et de 0 à 99 %, avantageusement de 0 à 70 %, en poids, des fonctions isocyanates modifiées par au moins un groupe masquant.

17. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des mélanges d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de préférence vrais (issus de la (cyclo)trimérisation théorique de trois molécules monomères isocyanates et éventuellement autres monomères et comportant un cycle isocyanurate et/ou biuret) et d'allophanates, et/ou dimères comportant au

## REVENDEICATIONS

1. Isocyanates modifiés de formule I suivante :



10                      où :

- Iso est le reste d'un (poly)isocyanate (après transformation d'une fonction isocyanate) ;
- X représente un atome ou un groupement d'atomes susceptible de réagir avec la fonction isocyanate ;
- 15                      - A représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, ou cyclique, comprenant de 1 à 30, avantageusement de 1 à 18, et de préférence 1 à 5 atomes de carbone ;
- Q représente une liaison, un atome d'oxygène ou de soufre ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- 20                      - Z représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- Y représente une liaison ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;

sous réserve que les groupes Z et Y ne représentent pas simultanément une liaison ;

- 25                      - W représente une liaison, un atome d'oxygène ou de soufre ou une chaîne hydrocarbonée telle que définie pour A ;
- A, Q et W pouvant être identiques ou différents l'un de l'autre ;
- **et/ou au moins une autre fonction isocyanate masquée par un agent masquant ou un mélange d'agents masquants thermolabiles ;**
- 30                      - **et éventuellement au moins une autre fonction isocyanate libre.**

2. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, dans laquelle

—X est choisi parmi les groupes suivants :

—O,

-S,

=N,

-NR, dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée ayant généralement de 1 à 12 atomes, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, et interrompue par des hétéroatomes ou hétérogroupe  
5 tels que définis précédemment ou portant des substituants tels que définis précédemment.

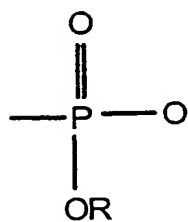
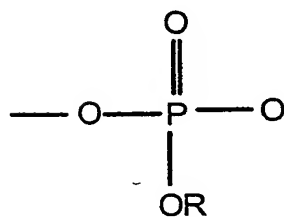
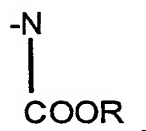
-  $\text{R}'$  N dans laquelle R' représente une chaîne

hydrocarbonée telle que définie ci-dessus ayant de 4 à 10 chaînons  
notamment interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes (en particulier des  
colonnes IV A, V A et VI A de la classification périodique des éléments) tels O,  
S, Si ou hétérogroupe notamment choisis parmi -N=, -NR- (R étant tel que  
15 défini précédemment), et/ou substitué par un ou plusieurs substituants tels que  
définis précédemment, la chaîne R' formant avec NH un cycle azoté,  
avantageusement polyazoté, de préférence diazoté, tel le cycle pipérazino,

-CO-NR,

-NR-COO,

-COO,



-NH-CO-NH,

-NH-CO-NR,

5 R étant tel que défini précédemment.

3. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce que X représente un atome d'oxygène.

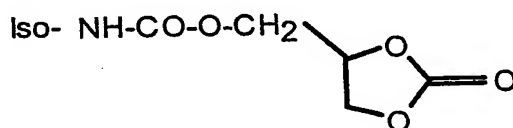
10 4. Polyisocyanates modifiés selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisés en ce que A représente le groupe -CH<sub>2</sub>-.

5. Isocyanates modifiés selon les revendications précédentes, caractérisés en ce que Y représente le groupe -CH<sub>2</sub>-.

15 6. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquels Z représente une liaison ou -CH<sub>2</sub>-, de préférence une liaison.

7. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lesquels W et Q représentent une liaison.

20 8. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, de formule :



25

dans laquelle Iso est tel que défini à la revendication 1.

30 9. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comportent en outre au moins une autre fonction isocyanate libre.

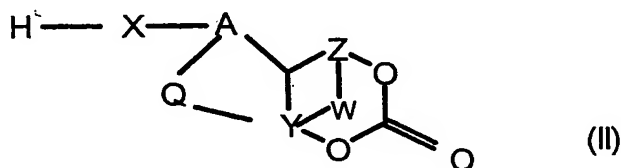
10. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'agent masquant est choisi parmi l'imidazole, le pyrazole, le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole, substitués ou non substitués.



- les dérivés isocyanates, notamment polyisocyanates comprenant une combinaison d'un ou plusieurs des groupes qui viennent d'être mentionnés, en particulier un groupe isocyanurate.

14. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir de l'hexaméthylène diisocyanate.

15. Isocyanates modifiés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de dérivés comportant au moins une partie des fonctions isocyanates, de préférence au moins 1 %, avantageusement au moins 30 % en poids, modifiées par un composé de formule générale II :



dans laquelle X, A, Q, Y, Z et W sont tels que définis à la revendication 1, et jusqu'à 99 %, de préférence jusqu'à 70 %, en poids, des fonctions isocyanates masquées par au moins un groupe masquant tel que défini aux revendications 10 à 12.

16. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des mélanges d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats, de préférence vrais (issus de la (cyclo)trimérisation théorique de trois molécules monomères isocyanates et éventuellement autres monomères et comportant un cycle isocyanurate et/ou biuret) et d'allophanates, et/ou dimères comportant au moins une partie de préférence au moins 1 à 100 %, avantageusement 30 à 100 % en poids, des fonctions isocyanates modifiées par un groupe réticulant tel que défini à la revendication 15.

17. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des mélanges physiques de plusieurs isocyanates polyfonctionnels tricondensats, avec des allophanates, uretinediones ou dimères.

18. Procédé de préparation d'un isocyanate modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes dans un ordre quelconque :

5 a<sub>1</sub>) réaction d'un isocyanate, éventuellement polyisocyanate et/ou comportant un groupe choisi parmi les groupes carbamate, urée, biuret, uretidione, isocyanurate, uréthane et allophanate avec un composé de formule générale II selon la revendication 1 ; et

b<sub>1</sub>) réaction simultanée ou successive avec au moins un composé masquant ;

10 ou

a<sub>2</sub>) réaction simultanée d'un isocyanate avec un composé de formule générale II selon la revendication 15 et au moins un composé masquant ; et

c) isolement du produit obtenu.

15 19. Utilisation des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 pour la préparation de revêtements minces non expansés, notamment de peintures ou vernis.

20 20. Isocyanates modifiés selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisés en ce qu'ils consistent en un mélange d'isocyanates différents.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**